

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月24日

出願番号
Application Number: 特願2003-046618

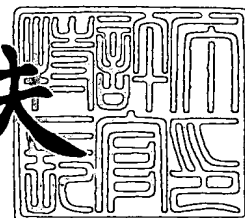
[ST. 10/C]: [JP2003-046618]

出願人
Applicant(s): 戸田工業株式会社

2004年 3月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3019090

【書類名】 特許願

【整理番号】 F1255

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 小林 斉也

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 高橋 真司

【特許出願人】

【識別番号】 000166443

【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001029

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化水素分解用触媒及びその製造方法、並びに該炭化水素分解用触媒を用いた水素製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マグネシウム及びアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子と、該層状複水酸化物芯粒子の表面にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムからなる層状複水酸化物層を形成した層状複水酸化物型粒子粉末を加熱焼成して酸化物粒子粉末を得、次いで、該酸化物粒子粉末を加熱還元して酸化物粒子粉末中のニッケルを金属ニッケル微粒子にして得られる炭化水素分解用触媒であり、前記金属ニッケル微粒子の平均粒子径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であってニッケル含有量が炭化水素分解用触媒に対して $0.15 \sim 12 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする炭化水素分解用触媒。

【請求項 2】 請求項 1 記載の炭化水素分解用触媒において、炭化水素分解用触媒のニッケル含有量がマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数に対して $0.001 \sim 0.12$ であることを特徴とする炭化水素分解用触媒。

【請求項 3】 アニオンを含有したアルカリ性水溶液とマグネシウム塩水溶液とアルミニウム塩水溶液を混合し、 pH 値が $9.0 \sim 14$ の範囲の混合溶液とした後、該混合溶液を $60 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で熟成してマグネシウムとアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子を生成させ、次いで、該芯粒子を含む水性懸濁液に、該芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、合計モル数が $0.05 \sim 0.45$ となる割合のマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを含有するマグネシウム塩水溶液、ニッケル塩水溶液及びアルミニウム塩水溶液を添加した後、 pH 値が $9.0 \sim 14$ の範囲、温度が $60 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で熟成して、前記芯粒子表面に層状複水酸化物層を被覆形成させる成長反応を行って層状複水酸化物粒子粉末を得、次いで、該層状複水酸化物粒子粉末を $450 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱焼成して酸化物粒子粉末とした後、該酸化物粒子粉末を還元雰囲気下、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱還元することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の炭化水素分解用触媒の製造方法。

【請求項 4】 低級炭化水素を主体としたガスをスチーム改質により水素を製造する方法において、反応温度が 600～900℃であり、スチームとカーボンのモル比 (S/C) が 1.3～3.5 であり、空間速度 (GHSV) が 1500～60000 h⁻¹ の条件下で、請求項 1 又は 2 記載の炭化水素分解用触媒、低級炭化水素ガス及びスチームを接触させることを特徴とする水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒活性成分である金属ニッケル微粒子が炭化水素分解用触媒を構成する粒子の粒子表面近傍に存在することによって、ニッケルの含有量を可及的に少なくできるとともに優れた触媒活性を有する炭化水素分解用触媒に関するものである。

【0002】

本発明は、メタンを主体とした低級炭化水素のガスをスチーム改質によって水素を製造する炭化水素分解用触媒において、低スチーム下においても耐コーキング性に極めて優れた炭化水素分解用触媒を提供することを目的とする。更に、本発明に係る炭化水素分解用触媒は、低級炭化水素ガスを二酸化炭素改質又は部分酸化等の炭化水素分解用触媒として用いることもできる。

【0003】

【従来の技術】

新エネルギーの原料として期待されている水素は、家庭や中小事業所などへの普及が期待されている固定床燃料電池や発電所等に用いるため“その場”製造が検討されている。現在、家庭用燃料電池での都市ガスからの水素製造において、貴金属元素を担持させた触媒が一般に使用されているため、非常に高価なシステムとなっている。前述したように、特に家庭への燃料電池システムの普及を目指す場合には、システムの低価格化が必然的な要求となる。システム全体からすれば触媒の価格がその大部分を占めている。つまり、触媒の更なる高性能化とともに、低価格化を実現することが普及を促進させるものである。従って、貴金属元

素を用いる触媒から、より廉価な元素をできるだけ少量しか使用しない触媒へ変えることが強く要望されている。

【0004】

例えば、より廉価な金属元素として、ニッケルはその代換えを担える可能性を持った元素の一つである。既存のニッケルを主とする触媒の製造方法として、アルミナを主成分とするビーズ形担体にニッケル塩水溶液等をスプレー噴霧し、熱処理してビーズ形担体表面に金属ニッケルを担持させる製造方法、共沈法などによってアルミニウムとニッケル等を含んだ粉末を得、得られた共沈物を成形と熱処理する製造方法等が知られている。

【0005】

低級炭化水素のスチーム改質による水素の製造においては、水蒸気の存在下で低級炭化水素と触媒とを接触させることによって、水素を製造することができる。しかしながら、前記製造法によって得られた触媒は、その使用に際し、触媒表面上に炭素が析出する現象（コーキング）が発生し、触媒活性を劣化しやすい問題がある。

【0006】

水素製造時の触媒特性は金属ニッケル粒子の粒子サイズが小さいほど優れるものであり、耐コーキング性に優れ、水素製造に最適なニッケル系水素製造触媒は、金属ニッケル粒子の粒子サイズを40nm以下、殊に、10nm以下の微粒子にすることで得られる。

しかしながら、既存の水素製造用途のニッケルを主とする触媒は金属ニッケル粒子の粒子サイズが数十nmと大きく、耐コーキング性に乏しいため、触媒特性の経時劣化が著しく使用できるようなものではない。

【0007】

石油に替わる新エネルギー原料の水素を使用することで地球環境への負担が減少する一方で、使用するニッケル量が多ければ多いほど、触媒が高価になるばかりではなく、省資源の面からも望ましいものではなく、可及的に少ないニッケル含有量に触媒を設計する必要がある。また、多量のスチームを使用することはエネルギー的に不利であるため、少量のスチームでも触媒活性を維持できる触媒が

強く要求されている。

【0008】

前記既存のニッケルを主とする触媒においては、ニッケル量を減少させた場合、金属ニッケル粒子が噴霧時や熱処理時に凝集してしまうため、ニッケル量を減少させた分だけ顕著に触媒特性、特にメタンの転化率が減少してしまう難点があった。

【0009】

従って、金属ニッケル粒子の粒子サイズを微小のまま維持するとともに、低スチーム下においても耐コーキング性に優れ、しかも、ニッケル含有量を少なくしてもメタン転化率を維持できる触媒が強く要求されている。

【0010】

従来、マグネシウムとニッケルとアルミニウムなどを主体とした化合物を触媒として用いることが提案されている（特許文献1乃至5）。また、非特許文献1には、担体をマグネシウムとアルミニウムの酸化物とし、金属ニッケルの担持量が約15～280wt%である触媒について検討がなされており、スチーム改質による水素製造触媒として用いることが記載されている。

【0011】

【特許文献1】

特公昭48-13828号公報

【特許文献2】

特開昭50-4001号公報

【特許文献3】

特表2000-503624号公報

【特許文献4】

特開平11-276893号公報

【特許文献5】

特開2001-246257号公報

【非特許文献1】

F. Basile 他, JOURNAL OF CATALYSIS, 173, (

1998) 247~256

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

即ち、前出特許文献1乃至4には、マグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを含有する触媒が記載されているが、触媒を構成する粒子全体にニッケルが均一に存在するため、多量のニッケルを含有するものである。

【0013】

なお、特許文献4記載の技術は、該触媒の金属ニッケル担持量は特に0.1~10wt%が好ましいとして提案されているが、特にニッケル担持量が少ない場合のメタン転化率は前出特許文献1の実施例において800℃未満で75%未満あるいは48%未満と満足できるものではない。

【0014】

また、特許文献5には、ニッケルを含有するカルシウム-アルミニウム系層状複水酸化物粒子粉末を焼成して複合金属酸化物からなるメタンの部分酸化用触媒が記載されているが、層状複水酸化物粒子の粒子全体にニッケルが存在するものであり、多量のニッケルを含有するものである。

【0015】

また、非特許文献1記載の技術は、触媒特性を出すためにNi量を増やさざるを得なく結果上記した資源の枯渇の問題と、触媒単価が上昇してしまい燃料電池システムを安価にすることができないことから、ニッケルの使用量が多いことは望ましいことではない。

【0016】

そこで、本発明は、ニッケル含有量を大きく減少させても、金属ニッケル粒子の粒子サイズを10nm以下に維持し、低スチーム条件下においても耐コーキング性に優れた触媒を提供するとともに、反応温度600~900℃、S/Cが1.3~3.5、GHSVが1500~60000h⁻¹においてメタン転化率を90%以上に維持することができる触媒を提供することを技術課題とする。

【0017】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0018】

即ち、本発明は、マグネシウム及びアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子と、該層状複水酸化物芯粒子の表面にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムからなる層状複水酸化物層を形成した層状複水酸化物型粒子粉末を加熱焼成して酸化物粒子粉末を得、次いで、該酸化物粒子粉末を加熱還元して酸化物粒子粉末中のニッケルを金属ニッケル微粒子にして得られる炭化水素分解用触媒であり、前記金属ニッケル微粒子の平均粒子径が1～10 nmであってニッケル含有量が炭化水素分解用触媒に対して0.15～12 wt %であることを特徴とする炭化水素分解用触媒である。

【0019】

また、本発明は、前記炭化水素分解用触媒において、炭化水素分解用触媒のニッケル含有量がマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数に対して0.001～0.12であることを特徴とする炭化水素分解用触媒である。

【0020】

また、本発明は、アニオンを含有したアルカリ性水溶液とマグネシウム塩水溶液とアルミニウム塩水溶液を混合し、pH値が9.0～14の範囲の混合溶液とした後、該混合溶液を60～250℃の温度範囲で熟成してマグネシウムとアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子を生成させ、次いで、該芯粒子を含む水性懸濁液に、該芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、合計モル数が0.05～0.45となる割合のマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを含有するマグネシウム塩水溶液、ニッケル塩水溶液及びアルミニウム塩水溶液を添加した後、pH値が9.0～14の範囲、温度が60～250℃の範囲で熟成して、前記芯粒子表面に層状複水酸化物層を被覆形成させる成長反応を行って層状複水酸化物型粒子粉末を得、次いで、該層状複水酸化物型粒子粉末を450～1700℃の温度範囲で加熱焼成して酸化物粒子粉末とした後、該酸化物粒子粉末を還元雰囲気下、700～1000℃の温度範囲で加熱還元することを特徴とする前記炭化水素分解用触媒の製造方法である。

【0021】

また、本発明は、低級炭化水素を主体としたガスをスチーム改質により水素を製造する方法において、反応温度が600～900℃であり、スチームとカーボンのモル比（S/C）が1.3～3.5であり、空間速度（GHSV）が1500～60000 h⁻¹の条件下で、前記炭化水素分解用触媒、低級炭化水素ガス及びスチームを接触させることを特徴とする水素の製造方法である。

【0022】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0023】

先ず、本発明に係る炭化水素分解用触媒について述べる。

【0024】

本発明に係る炭化水素分解用触媒は、マグネシウム及びアルミニウムを含有する多孔質酸化物粒子と金属ニッケル微粒子とから構成されている。本発明においては、マグネシウム及びアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子と、該層状複水酸化物芯粒子の表面にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムからなる層状複水酸化物層を形成した層状複水酸化物型粒子粉末を加熱焼成、加熱還元して得られるので、炭化水素分解用触媒を構成する多孔質酸化物粒子の中心部にはニッケルが存在せず、多孔質酸化物粒子の粒子表面近傍にのみ金属ニッケル微粒子が存在するものと推定される。

【0025】

本発明に係る炭化水素分解用触媒の金属ニッケル微粒子の平均粒子径は1～10 nmであり、水素製造に最適で耐コーキング性に優れている。平均粒子径が10 nmを超える金属ニッケル微粒子を有する触媒は耐コーキング性が低下する。好ましくは1～8 nmである。

【0026】

本発明に係る炭化水素分解用触媒の金属ニッケル含有量は、炭化水素分解用触媒全体に対して0.15～12 wt %である。ニッケル含有量が0.15 wt %未満の場合にはメタン転化率が低下する。12 wt %を超える場合には、金属ニッケル微粒子の粒子サイズが大きくなり耐コーキング性が低下してしまう。好ま

しくは 0.18～11wt%である。

【0027】

また、本発明に係る炭化水素分解用触媒のニッケル含有量のモル数は触媒に含まれるマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数に対する比率 $Ni / (Mg + Ni + Al)$ で 0.001～0.12 が好ましく、より好ましくは 0.0012～0.10 であり、更により好ましくは 0.0015～0.08 である。前記モル比が 0.12 を越える場合には、金属ニッケル微粒子の平均粒子径が 10nm を超え耐コーキング性が低下する。

【0028】

本発明に係る炭化水素分解用触媒のマグネシウムとアルミニウムとの比率は特に限定されないが、アルミニウムに対してマグネシウムが多い方が好ましく、マグネシウムとアルミニウムのモル比は $Mg : Al = 4 : 1 \sim 1.5 : 1$ がより好ましい。マグネシウムが前記範囲を越える場合には十分な強度を有する成形体を容易に得ることが困難となり、前記範囲未満の場合には多孔質担体としての特性が得られ難くなる。

【0029】

本発明に係る炭化水素分解用触媒の比表面積値は $20 \sim 400 m^2 / g$ が好ましい。 $20 m^2 / g$ 未満では高い空間速度において転化率が低下してしまう。 $400 m^2 / g$ を超える場合は触媒前駆体である複合水酸化物の工業的な生産が困難となる。より好ましくは $25 \sim 380 m^2 / g$ である。

【0030】

次に、本発明に係る炭化水素分解用触媒の製造方法について述べる。

【0031】

本発明に係る炭化水素分解用触媒は、前駆体である層状複水酸化物型粒子粉末を製造した後、 $450 \sim 1700^\circ C$ の温度範囲で加熱焼成して多孔質酸化物粒子粉末とし、次いで、 $700 \sim 1000^\circ C$ の温度範囲で加熱還元して得ることができる。

【0032】

本発明における層状複水酸化物型粒子粉末は、アニオンを含有したアルカリ性

水溶液とマグネシウム塩水溶液とアルミニウム塩水溶液を混合し、pH値が9.0～14の範囲の混合溶液とした後、該混合溶液を60～250℃の温度範囲で熟成して層状複水酸化物芯粒子を生成し、次いで、該層状複水酸化物芯粒子を含む水性懸濁液に、前記層状複水酸化物芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、合計モル数が0.05～0.45となる割合のマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムを含有するマグネシウム塩水溶液、ニッケル塩水溶液及びアルミニウム塩水溶液を添加した後、pH値が9.0～14の範囲、温度が60～250℃の範囲で熟成して、前記層状複水酸化物芯粒子の粒子表面に新たに添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムをトポタクティックに被覆形成する成長反応を行うことで得られる。

【0033】

層状複水酸化物芯粒子の反応時のpH値が9.0未満の場合には、層状複水酸化物芯粒子の粒成長が不十分であるため、次工程の成長反応が困難となる。pH値が14を越える場合には、アルミニウムの溶出が多過ぎて目的とする組成が得られ難くなる。好ましくは9.5～13、より好ましくは10.0～12.5である。

【0034】

層状複水酸化物芯粒子の反応時の反応温度が60℃未満には、層状複水酸化物芯粒子の粒成長が不十分であるため、次工程の成長反応が困難となる。250℃を超える場合には、マグネシウムとアルミニウムからなる複合水酸化物の他にベーマイトやギブサイトが混在するようになるため目的とする組成物が得られない。好ましくは75～200℃、より好ましくは80～190℃である。

【0035】

層状複水酸化物芯粒子の熟成時間は特に限定されるものではないが、層状複水酸化物芯粒子として十分に粒成長する時間が必要であり、具体的には3～60時間が好ましく、より好ましくは4～24時間、更により好ましくは6～12時間である。3時間未満では層状複水酸化物芯粒子としての粒成長が不十分である。60時間を超えると工業的ではない。

【0036】

成長反応におけるマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの添加量が、層状複水酸化物芯粒子のマグネシウムとアルミニウムとの合計モル数に対して0.05未満の場合には、メタンの転化率が低くなり本発明の効果が得られない。0.45を超える場合には、得られる触媒中の金属ニッケル微粒子の平均粒子径が10nmを超えてしまい耐コーキング性が低下する。好ましくは0.10～0.40、より好ましくは0.12～0.38である。

【0037】

成長反応におけるpH値が9.0未満の場合には、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムが被覆層を形成せず分離して混在するようになり、本発明の目的とする触媒が得られない。pH値が14を超える場合には、アルミニウムの溶出が多過ぎて目的とする組成物が得られ難くなる。好ましくは9.0～13.5、より好ましくは9.5～13.5である。

【0038】

成長反応における反応温度が60℃未満の場合には、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムが被覆層を形成せず分離して混在するようになり、本発明の目的とする触媒が得られない。250℃を超える場合には、マグネシウムとアルミニウムからなる複合水酸化物の他にベーマイトやギブサイトが混在するようになるため目的とする組成物が得られない。好ましくは75～200℃、より好ましくは80～190℃である。

【0039】

成長反応における熟成時間は特に限定されるものではないが、3～60時間が好ましく、より好ましくは4～24時間、更により好ましくは6～12時間である。3時間未満では成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムが層状複水酸化物芯粒子表面に十分な被覆層を形成しない。60時間を超える成長反応は工業的ではない。

【0040】

なお、ニッケル原料に微量含まれる不純物としてのコバルトが本発明に係る触媒に含有されても何ら問題はない。

【0041】

本発明における層状複水酸化物型粒子粉末の平均板面径は $0.05 \sim 0.35 \mu\text{m}$ が好ましく、結晶子サイズ D_{006} は $0.0025 \sim 0.065 \mu\text{m}$ が好ましく、比表面積値は $5.0 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。平均板面径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満の場合には、濾別・水洗に困難となり工業的な生産が困難であり、 $0.35 \mu\text{m}$ を超える場合には、触媒成形体を作製することが困難である。また、結晶子サイズ D_{006} が $0.0025 \mu\text{m}$ 未満の場合には、水性懸濁液の粘度が非常に高く工業的な生産が難しく、 $0.065 \mu\text{m}$ を超える場合には、触媒成形体を作製するのが困難である。比表面積値が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、触媒成形体を作製するのが困難であり、 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、水性懸濁液の粘度が非常に高く、また濾別水洗に難があり工業的に生産が困難である。

【0042】

本発明における層状複水酸化物型粒子粉末のニッケル含有量は、層状複水酸化物型粒子粉末全体に対して $0.25 \sim 12 \text{ wt}\%$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ である。また、層状複水酸化物型粒子粉末のニッケル含有量のモル数は層状複水酸化物型粒子粉末に含まれるマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数に対する比 $\text{Ni} / (\text{Mg} + \text{Ni} + \text{Al})$ が $0.001 \sim 0.12$ が好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 0.1$ であり、更により好ましくは $0.05 \sim 0.08$ である。本発明における層状複水酸化物型粒子粉末のマグネシウムとアルミニウムとの比率は特に限定されないが、マグネシウムとアルミニウムのモル比は $\text{Mg} : \text{Al} = 4 : 1 \sim 1.5 : 1$ がより好ましい。

【0043】

層状複水酸化物型粒子粉末の焼成温度が 450°C 未満の場合には、多孔質酸化物粒子を得ることができない。 1700°C を超える場合には、多孔質体担体としての特性が低下する。好ましくは $500 \sim 1700^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $550 \sim 1700^\circ\text{C}$ である。

【0044】

焼成時間は特に限定しないが $1 \sim 24$ 時間が望ましい。 24 時間を越えると工業的にメリットが見出せない。好ましくは $1 \sim 12$ 時間である。

【0045】

本発明における多孔質酸化物粒子粉末の平均板面径は $0.05 \sim 0.35 \mu\text{m}$ が好ましく、比表面積値は $7.0 \sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

【0046】

本発明における多孔質酸化物型粒子粉末のニッケル含有量は、多孔質酸化物粒子粉末全体に対して $0.25 \sim 12 \text{ wt}\%$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ である。また、多孔質酸化物粒子粉末のニッケル含有量及びマグネシウムとアルミニウムとの比率は、層状複水酸化物型粒子粉末における含有量及び比率とはほぼ同程度である。

【0047】

多孔質酸化物粒子粉末の還元温度が 700°C 未満の場合には、ニッケルが金属化しないので本発明の目的とする触媒活性が得られない。 1000°C を超える場合には金属ニッケルの焼結が起これ金属ニッケル微粒子の粒子サイズが大きくなるため耐コーキング性が低下する。好ましくは $720 \sim 950^\circ\text{C}$ である。雰囲気は、水素を含んだガスなど還元雰囲気であれば特に限定されない。熱処理の時間は特に限定しないが $0.5 \sim 24$ 時間が望ましい。 24 時間を越えると工業的にメリットが見出せない。好ましくは $1 \sim 12$ 時間である。

【0048】

上記のようにして得られる粉末状の触媒は、使用する各用途に合わせて成形しても良い。形状やサイズは特に限定しないが、例えば球状や円柱状、管状、ハニカム体への塗布などの形状でも良い。通常、球状や円柱状、管状の形状を持つ触媒体の場合のサイズは $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ 程度が適する。条件によっては有機物や無機物などの各種バインダーを添加することで成形体の強度や細孔分布密度を調整しても良い。なお、本発明においては焼成前に造粒・成形してもよい。

【0049】

次に、本発明に係る炭化水素分解用触媒を用いた水素製造方法について述べる。

【0050】

本発明に係る炭化水素分解用触媒を用いた水素製造方法は、反応温度が $600 \sim 900^\circ\text{C}$ であり、スチームとカーボンのモル比 (S/C) が $1.3 \sim 3.5$ で

あり、空間速度 (GHSV) が $1500 \sim 60000 \text{ h}^{-1}$ である条件下で、水蒸気、低級炭化水素を主成分とするガス及び本発明に係る炭化水素分解用触媒を接触させる。これらの範囲内の条件下で本発明に係る炭化水素分解用触媒を用いることによって、触媒特性はメタン転化率が 90% 以上となる。

【0051】

反応温度が 600°C 未満の場合にはメタン転化率が 90% 以下になり水素を効率良く製造できない。 900°C を超える場合にはメタンなどの低級炭化水素が分解してしまう。好ましくは $630 \sim 880^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $650 \sim 870^\circ\text{C}$ である。

【0052】

S/C が 1.3 未満の場合には耐コーキング性が低下する。また S/C が 1 未満の場合には反応が十分に起きなくなる。3.5 を超える場合には水素製造に多量の水蒸気を必要としコストがかさみ現実的ではない。好ましくは 1.35 \sim 3.3、より好ましくは 1.4 \sim 3.2 である。実機を想定した場合の好ましい GHSV は $1500 \sim 10000 \text{ h}^{-1}$ である。

【0053】

水素製造に用いる低級炭化水素ガスとしては、炭素数が 1 \sim 6、好ましくは 1 \sim 4 である炭化水素が好ましい。このようなものには、例えば、メタンの他に、エタン、プロパン、ブタン等が包含される。

【0054】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0055】

層状複合水酸化物型粒子粉末の板面径は電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示したものである。

【0056】

層状複水酸化物型粒子粉末の粒子の厚みは、「X線回折装置 RINT-2500 (理学電機 (株) 製) (管球: Cu、管電圧: 40 kV 、管電流: 300 mA 、ゴニオメーター: 広角ゴニオメーター、サンプリング幅: 0.020° 、走

査速度: $2^{\circ}/\text{min}$ 、発散スリット: 1° 、散乱スリット: 1° 、受光スリット: 0.50 mm) を使用し、複合水酸化物粒子の (006) 結晶面の回折ピーク曲線から、シェラーの式を用いて計算した値で示したものである。

【0057】

層状複水酸化物粒子粉末の同定は X 線回折測定で行った。X 線回折測定は、前記 X 線回折装置を使用し、回折角 2θ が $3\sim 80^{\circ}$ で測定した。

【0058】

触媒に含まれるマグネシウム、ニッケル、アルミニウムの含有量は、該触媒を酸で溶解し、「プラズマ発光分光分析装置 SPS4000 (セイコー電子工業 (株))」で測定して求めた。

【0059】

金属ニッケル微粒子の大きさは、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示したものである。また 10 nm を超える金属ニッケル微粒子の大きさは、「X 線回折装置 RINT-2500 (理学電機 (株) 製)」(管球: Cu、管電圧: 40 kV 、管電流: 300 mA 、ゴニオメーター: 広角ゴニオメーター、サンプリング幅: 0.020° 、走査速度: $2^{\circ}/\text{min}$ 、発散スリット: 1° 、散乱スリット: 1° 、受光スリット: 0.50 mm) を使用し、金属ニッケル微粒子の (200) 結晶面の回折ピーク曲線から、シェラーの式を用いて金属ニッケル微粒子の大きさを計算で求めた。この X 線回折装置より求めた金属ニッケル微粒子のサイズは、電子顕微鏡写真より求めたものと同じであった。

【0060】

比表面積値は、窒素による B. E. T. 法により測定した。

【0061】

<触媒の調整>

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 170.9 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 41.68 g とを水で溶解させ 1000 ml とした。別に NaOH 129 ml (14 mol/L 濃度) に、 NaCO_3 17.46 g を溶解させた 1000 ml 溶液を加えて全量 2000 ml のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に前記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、 60°C で 2 時間

熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液の pH 10.3 であった。次いで、このアルカリ性懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 115.4 g と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 17.11 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.452 g とを溶かした 500 ml のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液の pH を 9.5 にし、さらに 60℃ で 2 時間熟成し、前記層状複水酸化物芯粒子表面にトポタクティクに成長させ、層状複水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、0.125 であった。ここに得た層状複水酸化物型粒子の平均板面径は $0.05 \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズ D_{006} は $0.011 \mu\text{m}$ であり、 BET は $208 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0062】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、直径 3 mm の球形体ビーズとした。750℃、3 時間空気中にて焼成し、770℃にて水素／アルゴン体積比が 20／80 のガス気流中において 1 時間還元処理を行い、炭化水素分解用触媒を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は 8.2 wt% ($\text{Ni} / (\text{Mg} + \text{Ni} + \text{Al}) = 0.0581$ (モル比)) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは 7 nm であった。

【0063】

<触媒を用いた水素製造反応>

触媒の評価は、触媒を直径 20 mm のステンレス製反応管に 20～50 g 充填して触媒管を作った。

この触媒管（反応器）に対して、先ず窒素ガスを充填し、密封した後、昇温速度 20℃／分で各反応温度（600～900℃）まで昇温した後、スチームを 15 分間流通させ、その流通開始 15 分後に 13 A 組成の都市ガスを追加流通させた。反応圧力は 0.5 MPa であり、都市ガスの GHSV は 2500 h^{-1} （又は 10000 h^{-1} ）である。S／C は 1.8 及び 2.5 である。

【0064】

なお、表中に示したメタン転化率は、下記式より算出されたものである。

メタン転化率 (%) = (1 - 出口メタン濃度 / 入口メタン濃度) × 100

【0065】

また、水素製造後の触媒に被覆された炭素量は、カーボン・サルファー測定装置で測定した。

【0066】

前記反応結果を表1乃至4に示す。表1は、GHSVが 2500 h^{-1} において、各反応温度におけるメタン転化率の変化を表す。表2は、GHSVが 10000 h^{-1} において、各反応温度におけるメタン転化率の変化を表す。表3は、 700°C における反応運転時間とメタンの転化率の関係を示す。表4は、 700°C における反応運転時間と触媒成形体に被覆形成した炭素量の関係を示す。

【0067】

【作用】

本発明に係る炭化水素分解用触媒はニッケル含有量が少量であっても、メタン転化率に優れるとともに、耐コーキング性に優れる理由は未だ明らかではないが、本発明者は、次のように推定している。

【0068】

即ち、本発明においては、炭化水素分解用触媒を、マグネシウム及びアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子と、該層状複水酸化物芯粒子の表面にマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムからなる層状複水酸化物層を形成した層状複水酸化物型粒子粉末を加熱焼成及び加熱還元して得ているので、炭化水素分解反応において炭化水素ガスと接触する粒子表面近傍にのみ効率よく金属ニッケル微粒子を存在させることができたことによるものと推定している。また、粒子全体ではニッケル含有量を低減させることができるとともに、触媒を構成する粒子の粒子表面近傍にはニッケルが多量に存在することによって、触媒反応を支配する粒子表面でのニッケルの存在量を相対的に高くすることができたものと推定している。

【0069】

前記のとおり、本発明に係る炭化水素分解用触媒は高い触媒活性を有するので、低温、殊に、 600°C の反応温度であっても、高いメタン転化率を有すると

もに、水素製造において炭素が析出するコーキングが抑制されており、低スチーム下でも高い触媒活性を維持することができる。

【0070】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を示す。

【0071】

実施例 1

発明の実施の形態と同様にして複合水酸化物を調整した後、直径 2.5 mm の球形体ビーズとした。1200℃にて30分間空気中にて焼成し、850℃にて水素／アルゴン体積比が20／80のガス気流中において1時間還元処理を行い、炭化水素分解用触媒を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は8.2 wt % ($\text{Ni} / \text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0581$ (モル比)) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは8 nmであった。

【0072】

実施例 2

発明の実施の形態と同様にして、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 153.9 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 37.51 g と、 NaOH 366 ml (14 mol / L 濃度) に NaCO_3 14.62 g を溶解させた1000 ml 溶液を加えた全量2000 ml のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に前記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、60℃で2時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液のpHは12.6であった。次いでこのアルカリ性懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 32.05 g と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 9.693 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 7.815 g とを溶かした500 ml のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液のpHを11.2にし、さらに95℃で6時間熟成し、前記層状複水酸化物芯粒子表面にとトポクティクに成長させ、層状複水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、0.25であった。該複合水酸化

物型粒子の平均板面径は $0.3 \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズ D_{006} は $0.021 \mu\text{m}$ であり、BET は $17 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0073】

ここに得た複合水酸化物型粒子を直径 3mm の球形体ビーズとした。 1000°C にて 30 分間空気中にて焼成し、 800°C にて水素／アルゴン体積比が $20/80$ のガス気流中において 2 時間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は $4.5 \text{wt}\%$ ($\text{Ni}/\text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.033 \text{mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは 8nm であった。

【0074】

実施例 3

発明の実施の形態と同様にして、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 174.8g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 42.63g と、 NaOH 366ml (14mol/L 濃度) に NaCO_3 18.51g を溶解させた 1000ml 溶液を加えた全量 2000ml のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、 60°C で 2 時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液の pH は 11.5 であった。次いでこのアルカリ性懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 17.14g と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.518g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 4.179g とを溶かした 500ml のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液の pH を 10.7 にし、さらに 70°C で 6 時間熟成し、触媒前駆体である複合水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、 0.333 であった。該複合水酸化物型粒子の板面径は $0.15 \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズ D_{006} は $0.032 \mu\text{m}$ であり、BET は $45 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0075】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、この粉末状触媒前駆体を直径 3mm の球形体ビーズとした。 950°C にて 2 時間空気中にて焼成し、 750°C にて水素／アルゴン体積比が $20/80$ のガス気流中において 1 時間還元処理を行い

、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は $0.2 \text{ wt} \%$ ($\text{Ni} / \text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0019 \text{ mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは 1 nm であった。

【0076】

実施例 4

発明の実施の形態と同様にして、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 128.2 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 31.26 g と、 NaOH 375 ml ($14 \text{ mol} / \text{L}$ 濃度) に Na_2CO_3 18.49 g を溶解させた 1000 ml 溶液を加えた全量 2000 ml のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、 95°C で 2 時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液の pH は 13.9 であった。次いで、このアルカリ性懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 63.47 g と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.96 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 15.48 g とを溶かした 500 ml のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液の pH を 12.7 にし、さらに 95°C で 6 時間熟成し、触媒前駆体である複合水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、 0.5 であった。該複合水酸化物型粒子の板面径は $0.35 \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズ D_{006} は $0.0542 \mu\text{m}$ であり、 BET は $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0077】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、直径 3 mm の球形体ビーズとした。 900°C 、2 時間空気中にて焼成し、 770°C にて水素／アルゴン体積比が $20 / 80$ のガス気流中において 2 時間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は $0.5 \text{ wt} \%$ ($\text{Ni} / \text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0033 \text{ mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは 2 nm であった。

【0078】

実施例 5

発明の実施の形態と同様にして、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 153.9 g と

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 37.51gと、 NaOH 112ml (14mol/L濃度)に Na_2CO_3 18.31gを溶解させた1000ml溶液を加えた全量2000mlのアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、60℃で2時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液のpHは10.1であった。次いでこのアルカリ性懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35.86gと $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.983gと $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 8.744gとを溶かした500mlのマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液のpHを8.7にし、さらに60℃で2時間熟成し、触媒前駆体である複合水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、0.25であった。該複合水酸化物型粒子の板面径は0.08 μm であり、結晶子サイズD006は0.0224 μm であり、BETは243 m^2/g であった。

【0079】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、直径3mmの球形体ビーズとした。800℃にて3時間空気中にて焼成し、850℃にて水素／アルゴン体積比が20／80のガス気流中において1時間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は1.8wt% ($\text{Ni}/\text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.014\text{mol}$)であり、金属ニッケル微粒子の大きさは4nmであった。

【0080】

実施例6

発明の実施の形態と同様にして、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 153.9gと $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 37.51gと、 NaOH 260ml (14mol/L濃度)に Na_2CO_3 18.46gを溶解させた1000ml溶液を加えた全量2000mlのアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、60℃で2時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液のpHは11.6であった。次いで、このアルカリ性懸濁液に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 37.52

g と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.418 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 9.150 g とを溶かした 500 ml のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液の pH を 10.3 にし、さらに 95℃ で 6 時間熟成し、触媒前駆体である複合水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、0.25 であった。該複合水酸化物型粒子の板面径は 0.13 μm であり、結晶子サイズ D006 は 0.0252 μm であり、BET は 52 m^2/g であった。

【0081】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、直径 3 mm の球形体ビーズとした。900℃ にて 2 時間空気中にて焼成し、720℃ にて水素／アルゴン体積比が 20／80 のガス気流中において 1 時間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は 0.7 wt % ($\text{Ni}/\text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0049 \text{ mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは 2 nm であった。

【0082】

実施例 7

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 121.9 g と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25.24 g とを純水で溶解させ 1000 ml とした。別に NaOH 393 ml (14 mol/L 濃度) に NaCO_3 18.56 g を溶解させた 1000 ml 溶液を加えた全量 2000 ml のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、90℃ で 7 時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液の pH は 13.9 であった。次いで、このアルカリ性懸濁液に、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 18.55 g と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 17.37 g と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.624 g とを溶かした 500 ml のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液の pH を 13.1 にし、さらに 95℃ で 8 時間熟成し、触媒前駆体である複合水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、0.25 であった。該複合

水酸化物型粒子の板面径は $0.24\ \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズ D006 は $0.0472\ \mu\text{m}$ であり、BET は $18.2\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0083】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、直径 $3\ \text{mm}$ の球形体ビーズとした。 700°C にて 10 時間空気中にて焼成し、 900°C にて水素／アルゴン体積比が $20/80$ のガス気流中において 30 分間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は $10.5\ \text{wt}\%$ ($\text{Ni}/\text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0746\ \text{mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは $6\ \text{nm}$ であった。

【0084】

実施例 8

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $121.9\ \text{g}$ と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $25.24\ \text{g}$ とを純水で溶解させ $1000\ \text{ml}$ とした。別に NaOH $393\ \text{ml}$ ($14\ \text{mol/L}$ 濃度) に NaCO_3 $18.56\ \text{g}$ を溶解させた $1000\ \text{ml}$ 溶液を加えた全量 $2000\ \text{ml}$ のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、 90°C で 10 時間熟成を行って層状複水酸化物芯粒子を得た。このときの反応溶液の pH は 13.9 であった。次いで、このアルカリ性懸濁液に、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $18.55\ \text{g}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $17.37\ \text{g}$ と $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $3.624\ \text{g}$ とを溶かした $500\ \text{ml}$ のマグネシウム塩とニッケル塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、反応溶液の pH を 13.1 にし、さらに 180°C で 12 時間熟成し、触媒前駆体である複合水酸化物型粒子を得た。なお、成長反応時に添加したマグネシウム、ニッケル及びアルミニウムの合計モル数は、芯粒子の生成時に添加した前記マグネシウムと前記アルミニウムとの合計モル数に対して、 0.25 であった。該複合水酸化物型粒子の板面径は $0.35\ \mu\text{m}$ であり、結晶子サイズ D006 は $0.0624\ \mu\text{m}$ であり、BET は $8\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0085】

ここに得た複合水酸化物型粒子を成形して、この粉末状触媒前駆体を直径 $3\ \text{mm}$ の球形体ビーズとした。 1400°C にて 30 分間空気中にて焼成し、 720°C

にて水素／アルゴン体積比が20／80のガス気流中において12時間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は10.5 wt % ($\text{Ni} / \text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0746 \text{ mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは7 nmであった。

【0086】

参考例

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 160.3 g と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 39.08 g と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 48.47 g とを純水で溶解させ1000 ml とした。別に NaOH 298 ml (14 mol/L 濃度) に NaCO_3 15.46 g を溶解させた1000 ml 溶液を加えた全量2000 ml のアルカリ混合溶液を用意した。このアルカリ混合溶液に上記マグネシウム塩とアルミニウム塩との混合溶液を加え、98℃で24時間熟成を行い、触媒前駆体である複合水酸化物粒子を得た。該複合水酸化物粒子の板面径は0.26 μm であり、結晶子サイズ D_{006} は0.00463 μm であり、BET は18.5 m^2/g であった。続いて、この粉末状触媒前駆体を直径3 mm の球形体ビーズとした。1000℃にて2時間空気中にて焼成し、800℃にて水素／アルゴン体積比が20／80のガス気流中において2時間還元処理を行い、触媒粉末を得た。得られた触媒中のニッケルの含有量は21.5 wt % ($\text{Ni} / \text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.1861 \text{ mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは14 nmであった。

【0087】

比較例

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を直径2.7 mm の球形ビーズとて、970℃にて8時間空気中にて焼成した。これに硝酸ニッケル・6水塩182.4 g を溶解させた1000 ml の溶液をスプレーで塗布し、乾燥させ、次いで750℃にて3時間空気中にて焼成した。さらに水素／アルゴン体積比が20／80のガス気流中において800℃で1時間還元処理を行った。得られた触媒中のニッケルの含有量は8.8 wt % ($\text{Ni} / \text{Mg} + \text{Al} + \text{Ni} = 0.0811 \text{ mol}$) であり、金属ニッケル微粒子の大きさは46 nmであった。

【0088】

＜触媒を用いた水素製造反応＞

触媒の種類を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして、触媒を用いた水素製造反応を行った。

【 0 0 8 9 】

前記反応結果を表 1 乃至 4 に示す。表 1 は、G H S V が $2 5 0 0 \text{ h}^{-1}$ において、各反応温度におけるメタン転化率の変化を表す。表 2 は、G H S V が $1 0 0 0 0 \text{ h}^{-1}$ において、各反応温度におけるメタン転化率の変化を表す。表 3 は、 $7 0 0^{\circ}\text{C}$ における反応運転時間とメタンの転化率の関係を示す。表 4 は、 $7 0 0^{\circ}\text{C}$ における反応運転時間と触媒成形体に被覆形成した炭素量の関係を示す。

【 0 0 9 0 】

【表1】

実施例	触媒組成	反応温度 (°C)	CH ₄ 転化率(%)	
			S/G=1.8	S/G=2.5
実施の 形態	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni: 8.0wt%)	600	90.5	91.2
		650	91.0	92.1
		700	93.1	95.5
		750	94.3	96.3
		800	95.2	97.4
実施例 1	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni: 8.0wt%)	850	96.4	97.5
		900	96.9	98.1
		600	90.3	90.8
		650	90.8	91.8
		700	93.5	94.5
実施例 2	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.033mol (Ni: 4.5wt%)	750	94.6	96.6
		800	95.5	96.9
		850	95.9	97.3
		900	96.8	98.5
		600	90.2	90.1
実施例 3	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0019mol (Ni: 0.2wt%)	650	90.6	90.2
		700	90.9	92.4
		750	92.5	94.3
		800	93.8	95.7
		850	95.2	96.1
実施例 4	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.003mol (Ni: 0.5wt%)	900	96.2	97.9
		600	90.2	90.3
		650	90.3	90.4
		700	90.6	91.5
		750	91.1	93.4
実施例 5	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.014mol (Ni: 1.8wt%)	800	92.1	93.1
		850	93.2	94.2
		900	94.9	95.9
		600	90.1	90.1
		650	90.1	90.2
実施例 6	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0049mol (Ni: 0.7wt%)	700	90.5	91.1
		750	92.1	93.1
		800	93.2	94.2
		850	93.9	94.8
		900	94.9	95.9
実施例 7	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0746mol (Ni: 10.2wt%)	600	90.1	90.5
		650	91.2	92.8
		700	92.9	94.7
		750	93.3	96.9
		800	94.8	97.4
実施例 8	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0746mol (Ni: 10.2wt%)	850	96.1	97.9
		900	97.3	98.8
		600	90.4	90.3
		650	90.5	90.9
		700	90.7	91.5
参考例	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.1861mol (Ni: 21.5wt%)	750	91.1	92.9
		800	93.2	93.1
		850	93.9	94.3
		900	95.1	96.8
		600	90.1	90.1
比較例	Ni/(α - Al ₂ O ₃ +Ni) 0.081mol (Ni: 8.8wt%)	650	90.1	90.2
		700	90.5	91.1
		750	92.1	93.1
		800	93.2	94.2
		850	93.9	94.8
		900	94.9	95.9
		600	85.4	87.2
		650	90.4	90.2
		700	91.3	92.5
		750	92.8	93.4
		800	94.1	95.3
		850	94.9	95.8
		900	95.8	96.1

【0091】

【表2】

実施例	触媒組成	反応温度 (°C)	CH ₄ 転化率(%)	
			S/C=1.8	S/C=2.5
実施の形態	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni : 8.0wt%)	600	91.8	92.1
		650	92.4	92.8
		700	95.1	95.7
		750	96.8	97.3
		800	97.1	97.8
		850	97.4	98.5
		900	98.1	99.2
実施例 2	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.033mol (Ni : 4.5wt%)	600	90.8	92.3
		650	91.2	92.6
		700	93.6	94.2
		750	94.1	94.8
		800	95.2	96.3
		850	96.1	97.1
		900	97.8	98.5
実施例 3	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0019mol (Ni : 0.2wt%)	600	90.1	91.1
		650	91.2	92.3
		700	93.1	94.1
		750	93.8	94.4
		800	94.2	95.1
		850	95.6	96.2
		900	96.2	97.8
参考例	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.1861mol (Ni : 21.5wt%)	600	82.5	83.1
		650	86.8	87.5
		700	87.9	88.2
		750	91.6	92.1
		800	92.1	93.2
		850	93.4	93.8
		900	94.2	94.7
比較例	Ni/(α -Al ₂ O ₃ +Ni) 0.081mol (Ni : 8.8wt%)	600	87.1	88.6
		650	88.5	89.5
		700	91.7	92.7
		750	92.2	93.2
		800	93.8	94.8
		850	94.2	95.2
		900	95.2	96.6

【0092】

【表 3】

	触媒組成	反応時間 (h)	CH ₄ 転化率(%)	
			S/C=1.8	S/C=2.5
実施の形態	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni : 8.0wt%)	24	93.1	95.5
		150	92.8	95.5
		350	93.4	94.9
実施例 1	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni : 8.0wt%)	24	93.5	94.5
		150	93.7	94.3
		350	93.2	95.6
実施例 2	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.033mol (Ni : 4.5wt%)	24	90.9	92.4
		150	89.8	92.1
		350	90.1	91.8
実施例 3	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0019mol (Ni : 0.2wt%)	24	90.1	91.7
		150	88.8	91.4
		350	89.3	91.1
実施例 4	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.003mol (Ni : 0.5wt%)	24	91.3	92.1
		150	89.8	92.5
		350	89.1	91.8
実施例 5	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.014mol (Ni : 1.8wt%)	24	90.2	92.8
		150	89.3	92.1
		350	90.4	92.5
実施例 6	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0049mol (Ni : 0.7wt%)	24	90.5	91.1
		150	88.8	90.3
		350	87.3	89.8
実施例 7	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.075mol (Ni : 10.2wt%)	24	92.9	94.7
		150	92.8	94.5
		350	93.3	95.1
実施例 8	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.075mol (Ni : 10.2wt%)	24	92.6	93.8
		150	92.7	94.1
		350	92.8	93.6
参考例	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.1861mol (Ni : 21.5wt%)	24	93.1	93.6
		150	92.8	93.4
		350	92.6	92.9
比較例	Ni/(α -Al ₂ O ₃ +Ni) 0.0811mol (Ni : 8.8wt%)	24	87.2	87.7
		150	87.2	87.3
		350	87.4	87.2

【0093】

【表 4】

	触媒組成	反応時間 (h)	炭素量 (wt%)	
			S/C=1.8	S/C=2.5
実施の形態	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni : 8.0wt%)	24	0.18	0.21
		150	0.26	0.32
		350	0.33	0.41
実施例 1	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.058mol (Ni : 8.0wt%)	24	0.19	0.16
		150	0.28	0.33
		350	0.32	0.45
実施例 2	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.033mol (Ni : 4.5wt%)	24	0.16	0.18
		150	0.19	0.22
		350	0.25	0.38
実施例 3	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0019mol (Ni : 0.2wt%)	24	0.11	0.14
		150	0.21	0.25
		350	0.32	0.38
実施例 4	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.003mol (Ni : 0.5wt%)	24	0.14	0.18
		150	0.22	0.27
		350	0.35	0.42
実施例 5	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.014mol (Ni : 1.8wt%)	24	0.15	0.17
		150	0.23	0.28
		350	0.36	0.43
実施例 6	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.0049mol (Ni : 0.7wt%)	24	0.12	0.16
		150	0.23	0.28
		350	0.34	0.41
実施例 7	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.075mol (Ni : 10.2wt%)	24	0.18	0.22
		150	0.27	0.31
		350	0.32	0.44
実施例 8	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.075mol (Ni : 10.2wt%)	24	0.17	0.27
		150	0.29	0.36
		350	0.38	0.42
参考例	Ni/(Mg+Al+Ni) 0.1861mol (Ni : 21.5wt%)	24	0.58	0.56
		150	0.64	0.61
		350	0.85	0.79
比較例	Ni/(α -Al ₂ O ₃ +Ni) 0.0811mol (Ni : 8.8wt%)	24	2.5	2.7
		150	3.6	4.2
		350	4.8	5.6

【0094】

【発明の効果】

本発明に係る炭化水素分解用触媒は、ニッケル含有量を可及的に低減するとともに、触媒として機能する金属ニッケル微粒子を10nm以下の微粒子にしたことで、幅広い触媒の反応条件に対応でき、特に低スチーム条件下においても高い耐コーキング性を維持し、低級炭化水素ガスから水素を高い転化率で製造できることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ニッケルの含有量を少なくできるとともに優れた触媒活性を有するものであり、メタンを主体とした低級炭化水素のガスをスチーム改質によって水素を製造する炭化水素分解用触媒として用いることができ、低スチーム下においても耐コーキング性に極めて優れた触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 マグネシウム及びアルミニウムからなる層状複水酸化物芯粒子と、該層状複水酸化物芯粒子の表面にマグネシウム、アルミニウム及びニッケルからなる層状複水酸化物層を形成した層状複水酸化物型粒子粉末を加熱焼成して酸化物粒子粉末を得、次いで、該酸化物粒子粉末を加熱還元して酸化物粒子粉末中のニッケルを金属ニッケル微粒子にして得られる炭化水素分解用触媒であり、前記金属ニッケル微粒子の平均粒子径が1～10 nmであってニッケル含有量が炭化水素分解用触媒に対して0.15～12 wt %である炭化水素分解用触媒からなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 6 6 1 8
受付番号	5 0 3 0 0 2 9 5 6 5 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 6 6 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 6 6 4 4 3]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 4 月 1 7 日
[変更理由] 住所変更
住 所 広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号
氏 名 戸田工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 日
[変更理由] 住所変更
住 所 広島県広島市南区の場町一丁目 2 番 2 1 号
氏 名 戸田工業株式会社